

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09165214
PUBLICATION DATE : 24-06-97

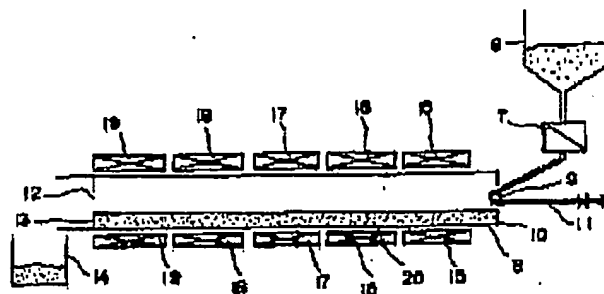
APPLICATION DATE : 19-12-95
APPLICATION NUMBER : 07330199

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : OISHI SHOJI;

INT.CL. : C01B 33/18 C01B 33/152 C03B 20/00
F27B 7/34

TITLE : PRODUCTION OF SYNTHETIC
QUARTZ POWDER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the amount of residual carbon by continuously supplying silica gel powder from an end of a furnace core tube of a rotary kiln rotating at a specific speed and heat-treating the powder.

SOLUTION: A tetraalkoxysilane is hydrolyzed by adding 1-10 times equivalent of water based on the alkoxy group of the alkoxysilane and the product is dried at 50-200°C to obtain silica gel powder having particle diameter of 10-1,000µm and an impregnation rate of 1-30wt.%. The silica gel powder is supplied through a dry gel hopper 6 and a table feeder 7 to the feeding port 9 of a furnace core tube 8 of a rotary kiln rotating at a circumferential speed of 2-12m/min, heated to 50-300°C by the 1st heater 15 to evaporate water, heated to 300-600°C by the 2nd to the 4th heaters 16-18 to burn out the residual carbon and finally heated at 900-1,100°C by the 5th heater 19 to seal the pores of the silica gel and obtain the objective synthetic quartz powder having a tap bulk density of 1.0-1.2g/mL and a carbon concentration of 50-1,000ppm.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the efficient manufacture method of synthetic quartz powder. In recent years, in the glassware used by the optical-communication field, semiconductor industry, etc., very severe management is performed about the minute bubble in the minute amount impurity and a product. Such quality glass is generated by the method of calcinating and vitrifying the silica gel mainly obtained by hydrolysis and gelling of the method of refining ** natural quartz, the method of carrying out the accretionary growth of the fume generated in decomposition in the oxyhydrogen flame of ** silicon tetrachloride to a base, ** silicon alkoxide, etc. However, by the method of **, a limitation is in reduction of minute amount impurity content, and there are troubles, like a manufacturing cost is very high by the method of **. It cannot say that it is not necessarily satisfied [with the method using the silica gel of **, especially the method using a silicon alkoxide as a raw material] of demand level on the other hand although low synthetic quartz powder is cheaply obtained for minute amount impurity content compared with the method of **, and the trouble referred to as that a minute bubble is generated is in the Plastic solid of a final product by the method using this silicon alkoxide depending on the case.

[0002]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Wholeheartedly, when it was cheap compared with the former by the manufacture method of this invention persons' synthetic quartz powder using a silicon alkoxide and a Plastic solid was manufactured by examination, in order for generating of a minute bubble to have manufactured very few synthetic quartz powder industrially, it turns out that what is necessary is just to solve the technical problem shown below.

[0003] That is, in order that baking of silica gel may eliminate the contamination of the impurity from a container, silica gel is taught to the container made from a quartz, and the method of heating with an electric furnace etc. is adopted. When aiming at industrial manufacture especially, a mass quartz container, for example, the quartz crucible of the diameter of macrostomia, will be used. However, compared with quartz powder, as for silica gel, bulk density cannot use for a low sake efficiently the container used for baking, but productivity is bad and the manufacturing cost is high. Therefore, the bulk density rise of the fine particles taught to a crucible serves as an important technical problem at improvement in productivity.

[0004] On the other hand, in manufacture of the Plastic solid using quartz powder, as for generating of the minute bubble at the time of manufacturing a Plastic solid, the temperature up process of the baking process at the time of quartz powder manufacture does influence. Even if the silica gel powder obtained by hydrolysis of a silicon alkoxide removes the alcohol which carried out the byproduction by dryness, an unreacted alkoxy group and a part of alcohol which carried out the byproduction remain. Although it changes also with dryness conditions when the carbon concentration in the dry silica gel powder is actually measured, it is 1 - 3%. When this silica gel powder is calcinated in oxygen content gas, although combustion removal of a great portion of carbon is carried out in temperature up process, a part may be shut up into synthetic quartz powder as unburnt carbon. If the synthetic quartz powder containing this unburnt carbon is used, it will become CO and CO₂ gas in the case of melting fabrication, and will become the cause of bubble generating. Therefore, it is necessary before sealing of silica gel to carry out whole-quantity removal of the unburnt carbon substantially, and the programming rate in temperature up process becomes important.

[0005] However, since the quartz crucible of the diameter of macrostomia is used and the temperature in a

crucible in temperature up process becomes uneven like point ** when manufacturing synthetic quartz powder industrially, it is difficult to carry out the temperature up of all the portions in a container by the predetermined temperature pattern. Consequently, the synthetic quartz powder with which carbon remained depending on the case generates partially, and the phenomenon in which a minute bubble is generated in the Plastic solid using the synthetic quartz powder is seen.

[0006]

[Means for Solving the Problem] the bulk density of fine particles with which baking is presented by heat-treating by condition and operation suitable before calcinating silica gel as a result of this invention persons' inquiring further wholeheartedly in view of above-mentioned technical problem baking-back -- equivalent -- it can carry out -- in addition -- and it finds out that an alkoxy group and a hydroxyl group are fully removable, and came to complete this invention That is, by heat-treating silica gel powder, making it flow supplying more nearly continuously than one end of rotary kiln, this invention is the method of manufacturing synthetic quartz powder, and is in the manufacture method of the synthetic quartz powder characterized by rotating the work tube of rotary kiln by part for part [for peripheral-speed/of 2m -], and 12m/.

[0007] Hereafter, this invention is explained in detail. The target synthetic quartz powder is synthetic quartz powder which nonporous-comes to turn by calcinating silica gel powder in this invention. Although especially the manufacturing method of silica gel powder is not limited but the various well-known methods can be adopted, what depends a high grade on the so-called sol gel process by hydrolysis and gelling of alkoxysilane etc. from a viewpoint of being able to attain easily is desirable. Hydrolysis of the alkoxysilane by the sol gel process is performed by making alkoxysilane and water react according to a well-known method.

[0008] As alkoxysilane used as a raw material, the low-grade alkoxysilane of C1-C4, such as a tetramethoxy silane and a tetrapod ethoxy silane, or the oligomer of those is desirable. The amount of the water used is usually chosen from the range below 10 time equivalence from more than the 1 time equivalence of the alkoxy group in alkoxysilane. Under the present circumstances, you may mix and use organic solvents, such as water, and alcohols with compatibility, ether, if needed. As an example of representation of the alcohol used, low-grade fatty alcohol, such as methanol ethanol, is mentioned.

[0009] In this adding-water decomposition reaction, you may add acids, such as a hydrochloric acid and an acetic acid, and alkali, such as ammonia, as a catalyst as a catalyst. In addition, all the matter introduced into the systems of reaction, such as water, a catalyst, etc. used with a natural thing here, needs to be a high grade. Gelling of a adding-water decomposition product is carried out in the bottom of heating, or ordinary temperature. If it heats, since the speed of gelling can be improved, the gelation time can be adjusted by adjusting the grade of heating.

[0010] The obtained gel is wet silica gel which contains so much the alcohol generated by moisture and hydrolysis, and after you may dry after subdividing this, and drying, you may subdivide it. Anyway, preferably, 10-1000 micrometers of particle size after dryness subdivide so that it may change with 100-600 micrometers. Dryness is performed heating under an ordinary pressure or reduced pressure. Although heating temperature changes also with conditions, it is usually 50-200 degrees C. Moreover, both a batch and continuation can perform operation. As for the grade of dryness, ***** is usually performed to 1 - 30 % of the weight. ***** said here is a weight percentage reduction when reaching constant weight in 160 degrees C.

[0011] Thus, the obtained dryness silica gel powder is heat-treated under the specific conditions described below. That is, it heat-treats, rotating rotary kiln for silica gel powder under specific temperature conditions within rotary kiln, and making silica gel powder flow. This heat-treatment may heat-treat using two or more rotary kiln. If "a flow of fine particles" said here is explained as compared with drawing 1 which shows the cross section of the rotary kiln of a quiescent state using drawing 2 which shows the cross section of the rotary kiln of the rotation state which taught fine particles Between ***** (3) of fine particles (1) and a work- tube (2) wall, slipping does not arise substantially, but it is raised with a work- tube wall, and the state (the direction of a black arrow in drawing 2) where fine particles leave a wall surface above an angle of repose, and it is flowing down in the work-tube wall lower part is said.

[0012] The quality of the material of a work tube needs to choose what the contamination of the quality of the material to the powder which processed does not generate, and is desirable. [of the product made from a quartz] Since a limitation is in the size of a work tube on manufacture in made from a quartz, depending on conditions, it will heat-treat using multi-stage rotary kiln. The temperature field which heat-treats is 50-1100 degrees C. Usually, heating is performed by the heater. It is the requirements for this invention to consider

rotational speed of the work tube of rotary kiln for making fine particles flow as a part for part [for peripheral-speed/of 2m -] and 12m/here. By peripheral- speed/of 2m, by the following, the number of the black particles in the fine particles after heat- treatment increases, and generating of the minute bubble in the Plastic solid obtained by carrying out melting fabrication increases. Although this reason is not necessarily clear, if the mixed state of fine particles becomes below specific level and the mixed state of fine particles becomes below specific level, in the following, it will think for contact into oxygen to get worse quickly and for the residual carbon of non-** to increase by peripheral-speed/of 2m. On the other hand, since it will be necessary to thicken work- tube thickness when a difference is lost to the occurrences of a black particle, and the minute foam volume of a Plastic solid and a part for 12m/is exceeded from the field of the intensity of a work tube if a part for 12m/is exceeded, it is not desirable.

[0013] By heat-treatment, the water and alcohol which silica gel contains volatilize first. Under the present circumstances, the temperature of the fine particles in rotary kiln usually becomes 50-300 degrees C. In this temperature field, it is desirable to make into below 500N-liter / Kg-Hr the amount of the gas which occurs from fine particles. When an yield is higher than 500N-liter / Kg- Hr, a bumping phenomenon occurs within fine particles and the fluidity of fine particles may disappear. By the gas of a volatile component occurring in large quantities by bumping, and surfacing fine particles, the frictional force in a wall surface decreases and a reason is considered because fine particles become that it is hard to be raised with a work-tube wall, although it is not clear.

[0014] Then, a temperature up is carried out to the combustion-temperature field of the carbon component which remains. This temperature field is 300-600 degrees C. However, when rotary kiln performed heating for burning the carbon component which remains at 300-430 degrees C by examination of this invention persons, it became clear that the fluidity of the fine particles in rotary kiln is very bad. Then, combustion of the carbon component which remains is performed at the temperature of 450 degrees C or more.

[0015] However, if it is actually performed, making it flow, supplying this heat-treatment more nearly continuously than one end of rotary kiln, though natural, the 300-430-degree C temperature zone equivalent to temperature up process will occur. It is good to adjust heat supply so that the length of this temperature zone may be set to 5cm or more and 135cm or less. If the length of a temperature zone is longer than 135cm, the portion into which the fluidity of fine particles gets worse will occur. On the other hand, although the portion into which a fluidity gets worse is not generated in less than 5cm, it is because it is necessary to perform intense heating in a very narrow field.

[0016] although the reason the fluidity of fine particles falls in this 300-430-degree C temperature field is not clear -- ** -- ** to which it is this temperature field and the bulk density of silica gel falls -- there is a physical property of being easy to generate static electricity, these suit and lap, the frictional force in a wall surface decreases, and the silica gel of this temperature field is considered because fine particles become that it is hard to be raised with a work-tube wall

[0017] As for the fine particles heated to the temperature field 450 degrees C or more, reduction of residual carbon advances. You have to vanish the simultaneously whole quantity of the carbon which will remain by the time it arrives at this temperature field, since sealing of silica gel will begin if fine-particles temperature becomes 600 degrees C or more. Otherwise, unburnt carbon remains in the obtained synthetic quartz powder, and a bubble is generated in case it is melting fabrication.

[0018] Therefore, it is good to control appropriately time to pass through the temperature field whose fine particles are 450-550 degrees C. In rotary kiln, fine particles move almost in piston flow to travelling direction. Therefore, the pass time of a predetermined temperature zone is naturally found from the traverse speed to the length of the predetermined temperature zone in rotary kiln, and the travelling direction of fine particles. For example, pass time becomes that traverse speed [as opposed to / in the length of a predetermined temperature zone / the method of advance of fine particles at 1m] is 0.5 m/Hr with 2Hr(s).

[0019] Pass time is usually 1 - 5 hours preferably for 0.5 to 10 hours. When shorter than this range, it is difficult to fully decrease unburnt carbon, and in the pass time beyond this, a difference is not looked at by the amount of unburnt carbon, but equipment is enlarged, and it is because it is not economical. Next, the control method of the heat-treatment described until now is explained.

[0020] In this invention, since it is operated continuously, the heating zone of a work tube is divided into plurality according to the travelling direction of processing fine particles, and it is attained by adjusting the heating intensity of the heater of each zone so that the temperature of fine particles may become a

predetermined field. Specifically, the air purer than one end or oxygen content gas of a work tube is supplied, and the method of discharging from the other end is taken. The amount of supply of gas is 30-300l. / Hr per [which is usually supplied continuously] 1kg of fine particles, and in oxygen conversion. While reduction in carbon is promoted by carrying out making fine particles flow using rotary kiln, homogeneous processing fine particles are obtained.

[0021] By this processing, the carbon concentration in silica gel decreases to about 50-1000 ppm. The processing fine particles to which the carbon which remains disappeared mostly are heated succeeding, and 900-1100 degrees C of temperature of final fine particles are preferably raised to 950-1050. The programming rate in this case is usually 100-1000 degrees C/Hr. In rotary kiln, since fine particles flow almost in piston flow to travelling direction, the temperature up of them will be carried out as the supplied fine particles move the inside of rotary kiln to travelling direction. Therefore, the programming rate of fine particles is naturally called for from the traverse speed to the temperature distribution in rotary kiln, and the travelling direction of fine particles. For example, as for a programming rate, the distance between thermometry points becomes that a temperature gradient is 200 degrees C and the traverse speed to the travelling direction of fine particles is 0.5 m/Hr in 1m with 400 degrees C/Hr.

[0022] Heat-treatment in this temperature field is also performed under pure air or oxygen content gas atmosphere. Specifically, the air purer than one end or oxygen content gas of a work tube is supplied, and the method of discharging from the other end is taken. The amount of supply of gas is 3-50l. / Hr per [which is usually supplied continuously] 1kg of fine particles, and in oxygen conversion. Moreover, it is desirable to carry out the heat-treatment in this temperature field also making fine particles flow using rotary kiln. By carrying out making fine particles flow using rotary kiln, uniform heating is performed and homogeneous processing fine particles are obtained. Ending sealing of silica gel mostly by this processing, the tap bulk density (bulk density is called henceforth) of the fine particles which were about 0.7-0.8g/ml goes up to about 1.0-1.2g/ml.

[0023] Although synthetic quartz powder will be obtained if it heat-treats to silica gel powder according to this invention, 1000 ppm or more of silanols usually remain. Then, baking in the temperature field raised further is performed. The quality of the material which does not generate the contamination of the impurity to synthetic quartz powder, for example, the crucible made from a quartz, is used for the container used for baking. In this baking, since whole- quantity removal of the carbon in the fine particles used for baking has already been carried out substantially, it is not necessary to pay attention special to a programming rate. Therefore, since dispersion in the programming rate within a container does not affect quality, a homogeneous product is obtained and use of a mass container also becomes possible compared with the former. Moreover, since the bulk density of fine particles is fully raised, there is no big change in the bulk density of the fine particles before baking, and the bulk density of the fine particles after baking beforehand and a container can be used efficiently, improvement in productivity is measured.

[0024] Burning temperature is usually 1100-1300 degrees C. It is not limited but especially a programming rate is selection **** suitably from the range of 100-2000 degrees C/Hr. Although a firing time is based also on burning temperature, it is usually 10 - 100 hours, and 100 ppm or less, preferably, the silanol concentration in synthetic quartz powder is continued until it is set to 60 ppm or less. Moreover, since the reduction speed of a silanol group will be accelerated if it carries out circulating the air which does not contain moisture substantially in the case of heating, or inert gas, it is desirable. Though natural, in the synthetic quartz powder after baking, carbon does not exist substantially.

[0025] Thus, the obtained synthetic quartz powder is fabricated by the Plastic solid. Although the forming method changes with uses of a Plastic solid, when there is a use with a crucible and the arc melt method is a fixture for IC, the method of fabricating by the Verneuil method by the acid and hydrogen flame to an ingot, the HYUJON method which carries out heating fusion under a vacuum using the mold made from carbon are once mentioned, for example.

[0026] Anyway, if the synthetic quartz powder obtained by this invention method is used, since a Plastic solid with very little generating of a bubble will be obtained, the quality and the product yield of a Plastic solid improve greatly.

[0027]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[Example 1]

(Creation of dry silica gel) The high grade tetramethoxy silane was made to react with water, and massive wet gel was obtained. Then, after the network type grinder ground this massive wet gel, stoving was carried out under reduced pressure and powdery dry silica gel was obtained. This powdery dry silica gel was classified with the machine according to vibration screen, and the particle (500 micrometers or less and 100 micrometers or more) was acquired. When this powdery dry silica gel was analyzed, ***** was 19.5 % of the weight, and carbon concentration was 1.1 % of the weight. Moreover, the bulk density of this powdery dry silica gel was 0.92g/ml.

[0028] The following heat-treatment was performed using the rotary kiln which shows an outline to drawing 3. the inside of drawing 3, and 6 -- a dry gel hopper and 7 -- a table feeder and 8 -- a work tube and 9 -- a feed hopper and 10 -- a feed-hopper doughnut-like weir and 11 -- an air supply pipe and 12 -- an exhaust port and 13 -- for the 1st heating heater and 16, as for the 3rd heating heater and 18, the 2nd heating heater and 17 are [an exhaust port doughnut-like weir and 14 / a processing powder receiver and 15 / the 4th heating heater and 19] the 5th heating heaters a work tube -- the quality of the material -- a quartz -- it is -- the shape of length (heating zone):2m, bore:200mm, and a feed-hopper doughnut -- diameter:of weir opening20mm, and diameter of exhaust port Natsu-like weir opening: It considered as the size of 40mm, and it set up so that the maximum layer quantity might be set to 80mm. Moreover, the work tube was adjusted so that the degree of tilt angle might become 0.2 degrees.

(Heat-treatment) First, the temperature up of the heating heater was carried out (the 1st heating heater : 330 degrees C, the 2nd heating heater : 330 degrees C, the 3rd heating heater : 455 degrees C, the 4th heating heater : 455 degrees C, the 5th heating heater : 455 degrees C), and air was supplied for powdery dry silica gel from the feed hopper by part for 100l./in o'clock in 11kg /, rotating a work tube by part for peripheral-speed/of 5.0m.

[0029] The fine particles in a work tube were flowing from beginning to end continuously. the temperature of the fine particles of each heating zone -- the 1st -- heating heater section:110 degree C and the 2nd -- heating heater section:135 degree C and the 3rd -- heating heater section:265 degree C and the 4th -- heating heater section:433 degree C and the 5th -- it was heating heater section:464 degree C The fine-particles temperature of the yield of gas of a zone 300 degrees C or less was 310N-liter / Kg- Hr. Moreover, the length of the zone whose fine-particles temperature is 300-430 degrees C was 30cm. Furthermore, the pass time of the zone whose fine-particles temperature is 450-464 degrees C was 0.6 hours. Next, after the supply operation start, when 4 and the powder discharged in the 6 or 8th hour were analyzed, it was the value shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

時間	4 時間目	6 時間目	8 時間目
残存炭素濃度 (ppm)	980	1100	1000
嵩密度 (g/ml)	0.85	0.83	0.83

[0031] As shown in Table 1, the analysis value of fine particles was stable. Then, the powder obtained by the above-mentioned operation was heat-treated by **** below using the same rotary kiln. 1st heating heater: -- 500 degrees C and the 2nd -- heating heater:500 degree C and the 3rd -- heating heater:500 degree C and the 4th -- heating heater:1000 degree C and the 5th -- air was supplied for fine particles from the feed hopper by part for 110l./by 9.2 kg/Hr, carrying out a temperature up to heating heater:1030 degree C, and rotating a work tube by part for peripheral-speed/of 5.0m

[0032] The terminal temperature of the fine particles of heat- treatment was 1020 degrees C. The fine particles in a work tube were flowing from beginning to end continuously. After the supply operation start, when 4 and the synthetic quartz powder discharged in the 6 or 8th hour were analyzed, it was the value shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]

時間	4 時間目	6 時間目	8 時間目
残存炭素濃度 (ppm)	< 5	< 5	< 5
嵩密度 (g/ml)	1.2	1.2	1.2
黒色粒子数 (個/10g)	0	0	0

[0034] (Baking) 130kg of synthetic quartz powder obtained by heat-treatment was taught to the quartz crucible with a diameter of 550mm, and it calcinated by heating within an electric furnace. A furnace is a programming rate. It held at this temperature after the temperature up to the attainment temperature of 1200 degrees C by 200 degrees C/Hr for 40 hours. Under the present circumstances, the dew-point circulated to the crucible the pure dry air which is -60 degrees C by 780l. / Hr. Heating was stopped after the maintenance end and it cooled to the room temperature. Dry air pure also in the case of cooling circulated. Baking backward **** synthetic quartz powder was 112kg. It was the value which shows it in Table 3 when the obtained synthetic quartz powder is analyzed for every sampling place.

[0035]

[Table 3]

るつぼ内のチンギング場所	上部・中央	上部・壁際	中部・中央
残存炭素濃度 (ppm)	< 5	< 5	< 5
嵩密度 (g/ml)	1.25	1.24	1.24
シリカ濃度 (ppm)	45	45	60

[0036] (Fabrication) The synthetic quartz powder obtained by baking was fabricated by the Verneuil method to the ingot. Four 10-micrometer bubbles were detected in ingot 10g Naka.

[Example 2] It was operated like the example 1 except having made rotational speed of a work tube a part for 2.5m/. The black particle numbers in the fine particles obtained by heat-treatment were two pieces / 10g. Moreover, six bubbles of 10-micrometer or more ** were detected in ingot 10g fabricated by the Verneuil method.

[Example 1 of comparison] It was operated like the example 1 except having made rotational speed of a work tube a part for 1.3m/. The black particle numbers in the fine particles obtained by heat-treatment were six pieces / 10g. Moreover, 30 bubbles 10 micrometers or more were detected in ingot 10g fabricated by the Verneuil method.

[0037]

[Effect of the Invention] By this invention, synthetic quartz powder with few amounts of residual carbon leading to foaming to the time of melting can be obtained easily.

[Translation done.]

書誌

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平 9 - 1 6 5 2 1 4
(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 2 4 日
(54) 【発明の名称】 合成石英粉の製造方法
(51) 【国際特許分類第 6 版】

C01B 33/18
33/152
C03B 20/00
F27B 7/34

【 F I 】

C01B 33/18 D
33/152 B
C03B 20/00
F27B 7/34

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 O L

【全頁数】 7

- (21) 【出願番号】 特願平 7 - 3 3 0 1 9 9
(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 2 月 1 9 日
(71) 【出願人】
【識別番号】 0 0 0 0 0 5 9 6 8
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

- (72) 【発明者】
【氏名】 勝呂 芳雄
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

- (72) 【発明者】
【氏名】 下山 勝
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

- (72) 【発明者】
【氏名】 大石 昭二
【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

- (74) 【代理人】
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

要約

(57) 【要約】

【課題】 溶融成形時に発泡の少ない合成石英粉の効率的な製造。

【解決手段】 シリカゲル粉末を、ロータリーキルンの片端より連続的に供給しつつ、流動させながら加熱処理することにより合成石英粉を製造する方法であって、ロータリーキルンの炉心管を周速 2 m / 分 ~ 12 m / 分で回転させることを特徴とする合成石英粉の製造方法。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカゲル粉末を、ロータリーキルンの片端より連続的に供給しつつ、流動させながら加熱処理することにより合成石英粉を製造する方法であって、ロータリーキルンの炉心管を周速 2 m / 分 ~ 12 m / 分で回転させることを特徴とする合成石英粉の製造方法。

【請求項 2】 加熱処理の最終温度が 900 ~ 1100℃である請求項 1 記載の合成石英粉の製造方法。

【請求項 3】 加熱処理を 1100℃以下で行った後、更に 1100℃を超える温度で焼成する請求項 1 又は 2 に記載の合成石英粉の製造方法。

【請求項 4】 多段のロータリーキルンを用いて行う請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 ロータリーキルンの炉心管材質が石英である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の合成石英粉の製造方法。

【請求項 6】 シリカゲル粉末がテトラアルコキシシランの加水分解により得られたものである請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の合成石英粉の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成石英粉の効率的な製造方法に関するものである。近年、光通信分野、半導体産業等で使用されるガラス製品に於いては、その微量不純物及び製品中の微小泡に関し非常に厳しい管理が行われている。このような高品質のガラスは主に、■天然石英を精製する方法、■四塩化珪素の酸水素炎中での分解で発生したヒュームを基体に付着・成長させる方法、■シリコンアルコキシド等の加水分解・ゲル化により得たシリカゲルを焼成してガラス化する方法等によって生成される。しかしながら、■の方法では、微量不純物含有率の低減に限界があり、■の方法では、極めて製造コストが高い等の問題点がある。一方、■の、シリカゲルを用いる方法、特に原料としてシリコンアルコキシドを用いる方法では、■の方法に比べると安価に微量不純物含有率が低い合成石英粉が得られるが、要求レベルを必ずしも満足しているとは言えないし、このシリコンアルコキシドを用いる方法では、最終製品の成形体中に、場合によっては、微小泡が発生するという問題点がある。

・【０００２】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの鋭意検討により、シリコンアルコキシドを用いる合成石英粉の製造方法で、従来に比べ安価で、かつ成形体を製造する際に微小泡の発生が極めて少ない合成石英粉を工業的に製造するには、次に示す課題を解決すればよいことが判った。

【０００３】即ち、シリカゲルの焼成は、容器からの不純物のコンタミを排除するために、石英製の容器にシリカゲルを仕込み、電気炉等で加熱する方法が採用される。特に、工業的製造を図る場合には、大容量の石英容器、例えば大口径の石英るつぼを使用することになる。しかしながら、シリカゲルは石英粉に比べ嵩密度が低いために、焼成に用いる容器を効率的に利用できず、生産性が悪く、製造コストが高くなっている。従って、生産性の向上にはるつぼに仕込む粉体の嵩密度アップが重要な課題となる。

【０００４】一方、石英粉を用いた成形体の製造に於いて、成形体を製造する際の微小泡の発生は、石英粉製造時の焼成工程の昇温過程が影響を及ぼす。シリコンアルコキシドの加水分解により得たシリカゲル粉末は、副生したアルコールを乾燥により除去しても、未反応のアルコキシ基及び副生したアルコールの一部が残存する。実際、乾燥を施したシリカゲル粉末中のカーボン濃度を測定すると、乾燥条件によっても異なるが、１～３％である。このシリカゲル粉末を酸素含有ガス中で焼成を行うと、大部分のカーボンは、昇温過程で燃焼除去されるが、一部が未燃カーボンとして合成石英粉中に閉じ込められることがある。この未燃カーボンを含有する合成石英粉を用いると、熔融成形の際にＣＯやＣＯ₂ガスとなり、泡発生の原因となる。従って、シリカゲルの封孔前に、未燃カーボンを実質的に全量除去することが必要となり、昇温過程における昇温速度が重要となるわけである。

【０００５】ところが、先述の様に、合成石英粉を工業的に製造する場合、大口径の石英るつぼが使用され、昇温過程に於ける、るつぼ内の温度は不均一となるので、容器内の全ての部分を所定の温度パターンで昇温するのは困難である。その結果、場合によっては、カーボンが残存した合成石英粉が部分的に生成しその合成石英粉を用いた成形体中に、微小泡が発生するという現象が見られるのである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、更に鋭意検討を行った結果、シリカゲルを焼成前に適当な条件及び操作で加熱処理することにより、焼成に供する粉体の嵩密度を焼成後と同等にすることができ、なおかつ、アルコキシ基及び水酸基を十分に除去することができる事を見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、シリカゲル粉末を、ロータリーキルンの片端より連続的に供給しつつ、流動させながら加熱処理することにより合成石英粉を製造する方法であって、ロータリーキルンの炉心管を周速２ｍ／分～１２ｍ／分で回転させることを特徴とする合成石英粉の製造方法、にある。

【０００７】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で対象となる合成石英粉は、シリカゲル粉末を、焼成することにより無孔化してなる合成石英粉である。シリカゲル粉末の製造法は特に限定されず、種々の公知方法を採用できるが、高純度を容易に達成できる等の観点からアルコキシシラン等の加水分解・ゲル化による、いわゆるゾルゲル法によるものが好ましい。ゾルゲル法によるアルコキシシランの加水分解は、公知の方法にしたがって、アルコキシシランと水を反応させることによって行われる。

・【0008】原料として用いられるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のC1～C4の低級アルコキシシラン或いはそのオリゴマーが好ましい。水の使用量は、通常、アルコキシシラン中のアルコキシ基の1倍等量以上から10倍等量以下の範囲から選択される。この際、必要に応じて、水と相溶性のあるアルコール類やエーテル類等の有機溶媒を混合して使用してもよい。使用されるアルコールの代表例としては、メタノール・エタノール等の低級脂肪族アルコールが挙げられる。

【0009】この加水分解反応には、触媒として塩酸・酢酸等の酸や、アンモニア等のアルカリを触媒として添加してもよい。なお、当然のことながら、ここで使用する水・触媒等の、反応系に導入される物質はすべて高純度であることが必要である。加水分解生成物のゲル化は、加熱下あるいは常温で実施される。加熱を行うと、ゲル化の速度を向上することができるので、加熱の程度を調節することにより、ゲル化時間を調節することができる。

【0010】得られたゲルは水分及び加水分解により生成したアルコールを多量に含むウェットシリカゲルであり、これを細分化してから乾燥してもよいし、乾燥してから細分化してもよい。いずれにしても、乾燥後の粒径が、10～1000 μ m、好ましくは、100～600 μ mと成るように細分化を行う。乾燥は、常圧、或いは、減圧下で加熱しつつ行われる。加熱温度は、条件によっても異なるが、通常、50～200℃である。また、操作は、回分・連続のいずれによっても行うことができる。乾燥の程度は、通常、含液率が1～30重量%まで行われる。ここで言う含液率とは、160℃において恒量に達した時の重量減少率である。

【0011】このようにして得られた乾燥シリカゲル粉末を、以下に述べる特定の条件下で加熱処理する。即ち、シリカゲル粉末をロータリーキルン内で特定の温度条件下でロータリーキルンを回転してシリカゲル粉末を流動させながら加熱処理する。この加熱処理は、複数のロータリーキルンを用いて加熱処理を行ってもよい。ここで言う「粉体の流動」とは、例えば粉体を仕込んだ回転状態のロータリーキルンの断面を示す図2を用い静止状態のロータリーキルンの断面を示す図1と比較して説明すると、粉体(1)と炉心管(2)壁の接粉面(3)との間には実質的に滑りが生じておらず、炉心管壁で持ち上げられ、安息角以上で粉体が壁面を離れて炉心管壁下部に流下している状態(図2中の黒矢印方向)をいう。

【0012】炉心管の材質は、処理を行った粉への材質のコンタミが発生しないものを選択する必要がある、石英製が好ましい。石英製の場合、製作上、炉心管のサイズに限界があるので、条件によっては、多段のロータリーキルンを用いて加熱処理を行うこととなる。加熱処理を行う温度領域は、50～1100℃である。通常、加熱はヒーターによって行われる。ここで、粉体を流動させるための、ロータリーキルンの炉心管の回転速度を周速2m/分～12m/分とすることが本発明の要件である。周速2m/分未満では、加熱処理後の粉体中の黒色粒子の数が増加し、また熔融成形して得られる成形体中の微小泡の発生が増加する。この理由は必ずしも明らかではないが、周速2m/分未満の場合、粉体の混合状態が特定レベル以下となり、粉体の混合状態が特定のレベル以下となると酸素との接触が急速に悪化し未燃の残存カーボンが増加するためと考えられる。一方、12m/分を超えると黒色粒子の発生数、成形体の微小泡量に差はなくなり、また、炉心管の強度の面から12m/分を超えた場合には炉心管肉厚を厚くする必要が生じるので、好ましくない。

【0013】加熱処理により、まず、シリカゲルが含有する水及びアルコールが揮発する。この際、ロータリーキルン内の粉体の温度は、通常、50～300℃となる。この温度領域に於いて、

粉体より発生するガスの量を500N-リットル/Kg・Hr以下とすることが好ましい。発生量が、500N-リットル/Kg・Hrより高いと、粉体内で突沸現象が発生し、粉体の流動性が消失することがある。理由は、明らかではないが、突沸により揮発成分のガスが大量に発生して粉体を浮上させることにより、壁面での摩擦力が減少し、粉体が炉心管壁で持ち上げられ難くなる為と考えられる。

【0014】続いて、残存するカーボン成分の燃焼温度領域に昇温される。この温度領域は、300～600℃である。しかしながら、本発明者らの検討によって、300～430℃で、残存するカーボン成分を燃焼するための加熱をロータリーキルンで行うと、ロータリーキルン内の粉体の流動性が極めて悪いことが判明した。そこで、残存するカーボン成分の燃焼は450℃以上の温度で行われる。

【0015】ところが、実際に、この加熱処理を、ロータリーキルンの片端より連続的に供給しつつ、流動させながら行くと、当然ながら、昇温過程に相当する300～430℃の温度ゾーンが発生する。この、温度ゾーンの長さが5cm以上、135cm以下となるように熱供給を調節するとよい。温度ゾーンの長さが135cmより長いと粉体の流動性が悪化する部分が発生する。一方、5cm未満では流動性が悪化する部分は発生しないが、極めて狭い領域で強烈な加熱を行う必要があるためである。

【0016】この、300～430℃の温度領域で、粉体の流動性が低下する理由は、明らかではないが、■この温度領域で、シリカゲルの高密度が低下する、■この温度領域のシリカゲルは静電気を発生しやすい等の物理的な性質があり、これらが合い重なって壁面での摩擦力が減少し、粉体が炉心管壁で持ち上げられ難くなる為と考えられる。

【0017】450℃以上の温度領域に加熱された粉体は、残存カーボンの減少が進行する。粉体温度が、600℃以上となるとシリカゲルの封孔が開始するので、この温度領域に到達するまでに、残存するカーボンのほぼ全量を消失させておかなければならない。さもなければ、得られた合成石英粉中に未燃カーボンが残存し、熔融成形の際に泡が発生する。

【0018】そのために、粉体が450～550℃の温度領域を通過する時間を適切に制御するのがよい。ロータリーキルンでは、粉体は進行方向に対し、ほぼピストンフロー的に移動する。従って、所定温度ゾーンの通過時間は、ロータリーキルン内の所定温度ゾーンの長さで粉体の進行方向に対する移動速度からおのずと求められる。例えば、所定温度ゾーンの長さが1mで、粉体の進行方向に対する移動速度が0.5m/Hrであると、通過時間は2Hrとなる。

【0019】通過時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは、1～5時間である。この範囲より短いと、十分に未燃カーボンを減少させるのは困難であり、また、これ以上の通過時間では、未燃カーボン量に差が見られず、装置が大型化し経済的ではないためである。次に、これまで述べた加熱処理の制御方法について説明する。

【0020】本発明では、操作を連続で行うので、処理粉体の進行方向に従い炉心管の加熱ゾーンを複数個に分割し、粉体の温度が所定領域になるように、各々のゾーンのヒーターの加熱強度を調節することにより達成される。具体的には、炉心管の片端より清浄な空気あるいは、酸素含有ガスを供給し、他端より排出する方法がとられる。ガスの供給量は、通常、連続的に供給する粉体1kg当たり、酸素換算で30～300リットル/Hrである。ロータリーキルンを用い粉体を流動させつつ行うことにより、カーボンの減少が促進されるとともに、均質な処理粉体得られる。

【0021】この処理により、シリカゲル中のカーボン濃度は、50～1000ppm程度に減少する。残存するカーボンがほぼ消失した処理粉体は、引き続き加熱され、最終的な粉体の温度は、900～1100℃、好ましくは950～1050まで高められる。この際の昇温速度は通常、100～1000℃/Hrである。ロータリーキルンでは、粉体は進行方向に対し、ほぼピストンフロー的に流れるので、供給した粉体はロータリーキルン内を進行方向に移動するに従い昇温されることとなる。従って、粉体の昇温速度は、ロータリーキルン内の温度分布と粉体の進行方向に対する移動速度からおのずと求められる。例えば、温度測定点間の距離が1mで温度差が200℃であり、粉体の進行方向に対する移動速度が0.5m/Hrであると、昇温速度は400℃/Hrとなる。

【0022】この温度領域に於ける加熱処理も、清浄な空気あるいは、酸素含有ガス雰囲気下で行われる。具体的には、炉心管の片端より清浄な空気あるいは、酸素含有ガスを供給し、他端より排出する方法がとられる。ガスの供給量は、通常、連続的に供給する粉体1kg当たり、酸素換算で3～50リットル/Hrである。またこの温度領域に於ける加熱処理もロータリーキルンを用い粉体を流動させつつ行う事が望ましい。ロータリーキルンを用い粉体を流動させつつ行うことにより、均一な加熱が行われ、均質な処理粉体が得られる。この処理によりシリカゲルの封孔はほぼ終了し、0.7～0.8g/ml程度であった粉体のタップ高密度(以後、高密度と称す)は、1.0～1.2g/ml程度まで上昇する。

【0023】本発明に従いシリカゲル粉末に加熱処理を施すと合成石英粉が得られるが、通常、シラノールが1000ppm以上残存している。そこで、更に高められた温度領域での焼成を行う。焼成に用いる容器は、合成石英粉への不純物のコンタミを発生させない材質、例えば、石英製のるつぽを用いる。この焼成に於いては、すでに、焼成に用いる粉体中のカーボンは実質的に全量除去されているので、昇温速度に特別な注意を払う必要はない。従って、容器内での昇温速度のばらつきが品質に影響を与えないので、均質な製品が得られ、従来に比べ、大容量の容器の使用も可能となる。また、予め、粉体の高密度が十分に高められており、焼成前の粉体の高密度と焼成後の粉体の高密度に大きな変化がなく、容器を効率的に利用できるので、生産性の向上が計られる。

【0024】焼成温度は、通常、1100～1300℃である。昇温速度は特に限定されず、100～2000℃/Hrの範囲から適宜選択さる。焼成時間は、焼成温度にもよるが、通常10～100時間で、合成石英粉中のシラノール濃度が100ppm以下、好ましくは、60ppm以下となるまで継続される。また、加熱の際に実質的に水分を含有しない空気、あるいは、不活性ガスを流通しつつ行うとシラノール基の減少速度が加速されるので好ましい。当然ながら、焼成後の合成石英粉中には、実質的にカーボンは存在しない。

【0025】このようにして得られた合成石英粉は、成形体に成形される。その、成形方法は、成形体の用途によって異なるが、例えば、用途がるつぽで有る場合にはアークメルト法が、IC用治具である場合には、一旦、酸・水素炎によるベルヌーイ法でインゴットに成形する方法や、炭素製の鑄型を用い真空下で加熱熔融するヒュージョン法等が挙げられる。

【0026】いずれにしても、本発明方法によって得られた合成石英粉を用いると、泡の発生が極めて少ない成形体が得られるので、成形体の品質及び製品歩留りが大きく向上する。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

〔実施例 1〕

(ドライシリカゲルの作成) 高純度テトラメトキシシランを水と反応させ、塊状のウェットゲルを得た。続いて、この塊状のウェットゲルを網式粉碎機で粉碎した後、減圧下で加熱乾燥し、粉状のドライシリカゲルを得た。この粉状のドライシリカゲルを、振動篩別機で分級し $500\mu\text{m}$ 以下及び $100\mu\text{m}$ 以上の粒子を取得した。この粉状のドライシリカゲルを分析したところ、含液率は19.5重量%で、カーボン濃度は1.1重量%であった。また、この粉状のドライシリカゲルの嵩密度は、 $0.92\text{g}/\text{ml}$ であった。

【0028】概略を図3に示すロータリーキルンを用い、以下の加熱処理を行った。図3中、6はドライゲルホッパー、7はテーブルフィーダー、8は炉心管、9は供給口、10は供給口ドーナツ状堰、11は空気供給管、12は排出口、13は排出口ドーナツ状堰、14は処理粉受器、15は第1加熱ヒーター、16は第2加熱ヒーター、17は第3加熱ヒーター、18は第4加熱ヒーター、19は第5加熱ヒーターである。炉心管は材質が石英で、長さ(加熱ゾーン): 2m 、内径: 200mm 、供給口ドーナツ状堰開口径: 20mm 、排出口ナツ状堰開口径: 40mm の寸法とし、最大層高が 80mm となるように設定した。また、炉心管は、傾斜角度が 0.2° になるように調節した。

(加熱処理) まず、加熱ヒーターを昇温し(第1加熱ヒーター: 330°C 、第2加熱ヒーター: 330°C 、第3加熱ヒーター: 455°C 、第4加熱ヒーター: 455°C 、第5加熱ヒーター: 455°C)、炉心管を周速 $5.0\text{m}/\text{分}$ で回転させつつ粉状のドライシリカゲルを $11\text{kg}/\text{時}$ で、空気を $100\text{リットル}/\text{分}$ で供給口より供給した。

【0029】炉心管内の粉体は、連続して、終始流動していた。各加熱ゾーンの粉体の温度は、第1加熱ヒーター部: 110°C 、第2加熱ヒーター部: 135°C 、第3加熱ヒーター部: 265°C 、第4加熱ヒーター部: 433°C 、第5加熱ヒーター部: 464°C であった。粉体温度が 300°C 以下のゾーンの、ガスの発生量は、 $310\text{N-リットル}/\text{Kg}\cdot\text{Hr}$ であった。また、粉体温度が $300\sim 430^\circ\text{C}$ のゾーンの長さは、 30cm であった。さらに、粉体温度が $450\sim 464^\circ\text{C}$ のゾーンの通過時間は、 0.6 時間であった。次に、供給操作開始後、4、6、8時間目に排出された粉を分析したところ、表1に示す値であった。

【0030】

【表 1】

時間	4 時間目	6 時間目	8 時間目
残存炭素濃度 (ppm)	980	1100	1000
嵩密度 (g/ml)	0.85	0.83	0.83

【0031】表1から判るように、粉体の分析値は安定していた。続いて、同じロータリーキルンを用い、上記操作で得られた粉を、以下に示件で加熱処理した。第1加熱ヒーター: 500°C 、第2加熱ヒーター: 500°C 、第3加熱ヒーター: 500°C 、第4加熱ヒーター: 1000°C 、第5加熱ヒーター: 1030°C に昇温し、炉心管を周速 $5.0\text{m}/\text{分}$ で回転させつつ、粉体を $9.2\text{kg}/\text{Hr}$ で、空気を $110\text{リットル}/\text{分}$ で供給口より供給した。

【0032】加熱処理の粉体の最終温度は、1020℃であった。炉心管内の粉体は、連続して、終始流動していた。供給操作開始後、4、6、8時間目に排出された合成石英粉を分析したところ、表2に示す値であった。

【0033】

【表2】

時間	4時間目	6時間目	8時間目
残存炭素濃度 (ppm)	< 5	< 5	< 5
嵩密度 (g/ml)	1.2	1.2	1.2
黒色粒子数 (個/10g)	0	0	0

【0034】(焼成) 加熱処理で得られた合成石英粉130kgを直径550mmの石英るつばに仕込み、電気炉内で加熱し焼成を行った。炉は昇温速度200℃/Hrで到達温度1200℃まで昇温後、同温度で40時間保持した。この際、るつばに、露点が-60℃の清浄な乾燥空気を780リットル/Hrで流通した。保持終了後、加熱を停止し、室温まで冷却した。冷却の際にも清浄な乾燥空気は流通した。焼成後られた合成石英粉は、112kgであった。得られた合成石英粉を、サンプリング場所毎に分析したところ表3に示す値であった。

【0035】

【表3】

るつば内のサンプリング場所	上部・中央	上部・壁際	中部・中央
残存炭素濃度 (ppm)	< 5	< 5	< 5
嵩密度 (g/ml)	1.25	1.24	1.24
シリカ濃度 (ppm)	45	45	60

【0036】(成形) 焼成で得られた合成石英粉を、ベルヌーイ法でインゴットに成形した。インゴット10g中に、10μmの泡が4個検出された。

〔実施例2〕炉心管の回転速度を2.5m/分にした以外は実施例1と同様に操作を行った。加熱処理で得られた粉体中の黒色粒子数は、2個/10gであった。また、ベルヌーイ法で成形したインゴット10g中に、10μm以上まの泡が6個検出された。

〔比較例1〕炉心管の回転速度を1.3m/分にした以外は、実施例1と同様に操作を行った。加熱処理で得られた粉体中の黒色粒子数は6個/10gであった。また、ベルヌーイ法で成形したインゴット10g中に10μm以上の泡が30個検出された。

【0037】

【発明の効果】本発明により、熔融時に発泡の原因となる残存カーボン量の少ない合成石英粉を容易に得ることができる。

・図の説明

【図面の簡単な説明】

【図 1】粉体を仕込んだ静止状態のロータリーキルンの断面図

【図 2】仕込んだ粉体が流動状態にある、回転状態のロータリーキルンの断面図

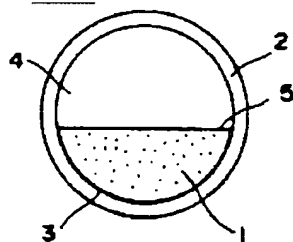
【図 3】本発明に用いることのできるロータリーキルンの概略を示す図

【符号の説明】

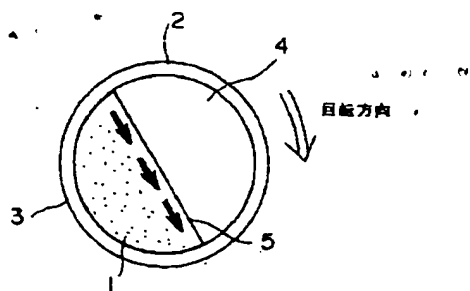
- 1：粉体
- 2：炉心管
- 3：接粉面
- 4：炉心管内の空隙
- 5：粉体表面
- 6：ドライゲルホッパー
- 7：テーブルフィーダー
- 8：炉心管
- 9：供給口
- 10：供給口ドーナツ状堰
- 11：空気供給管
- 12：排出口
- 13：排出口ドーナツ状堰
- 14：処理粉受器
- 15：第1加熱ヒーター
- 16：第2加熱ヒーター
- 17：第3加熱ヒーター
- 18：第4加熱ヒーター
- 19：第5加熱ヒーター

図面

【図 1】



【図 2】



【図3】

